

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. November 2002 (07.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/088125 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07D 487/04**,  
A01N 43/90, C07C 271/16, 217/28, 271/12, 211/15,  
211/24, 217/08, 217/46

**Karl-Heinz** [DE/DE]; Pastor-Löh-Str. 30a, 40764 Lan-  
genfeld (DE). **KITAGAWA, Yoshinori** [JP/JP]; 1085  
Ara-machi, Moka-shi, Tochigi 321-4305 (JP).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04187

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGE-  
SELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. April 2002 (16.04.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 21 101.5 27. April 2001 (27.04.2001) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GI,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **GEBAUER, Olaf**  
[DE/DE]; Jesuitengasse 111, 50737 Köln (DE). **GREUL,  
Jörg, Nico** [DE/DE]; Am Sandberg 30a, 42799 Le-  
ichlingen (DE). **HEINEMANN, Ulrich** [DE/DE];  
Am Sonnenhang 1, 42799 Leichlingen (DE). **ELBE,  
Hans-Ludwig** [DE/DE]; Dasnöckel 59, 42329 Wup-  
pertal (DE). **KRÜGER, Bernd-Wieland** [DE/DE]; Am  
Vorend 52, 51467 Bergisch Gladbach (DE). **DUNKEL,  
Ralf** [DE/DE]; Krischerstr. 22, 40789 Monheim (DE).  
**VOERSTE, Arnd** [DE/DE]; Saliering 33, 50677 Köln  
(DE). **EBBERT, Ronald** [DE/DE]; Hitdorfer Str. 305,  
51371 Leverkusen (DE). **MAULER-MACHNIK, Astrid**  
[DE/DE]; Neuenkamper Weg 48, 42799 Leichlingen  
(DE). **WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike** [DE/DE];  
Oberer Markenweg 85, 56566 Neuwied (DE). **KUCK,**

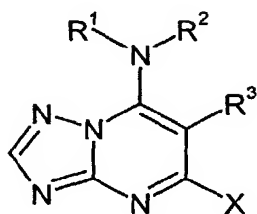
**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die  
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,*

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

(54) Title: TRIAZOLOPYRIMIDINES

(54) Bezeichnung: TRIAZOLOPYRIMIDINE



(I)

(57) **Abstract:** The invention relates to novel triazolopyrimidines of formula (I), in which R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and X have the meanings as cited in the description, to acid addition salts thereof, to a number of methods for producing these novel substances and to their use for controlling unwanted microorganisms. The invention additionally relates to novel amines and carbamates of the formulas cited in the description and to methods for producing these intermediate products.

(57) **Zusammenfassung:** Neue Triazolopyrimidine der Formel (I), in welcher R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und X die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben sowie Säureadditions-Salze davon, mehrere Verfahren zur Herstellung

dieser neuen Stoffe und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen. Neue Amine und Carbamate der in der Beschreibung angegebenen Formeln sowie Verfahren zur Herstellung dieser Zwischenprodukte.

WO 02/088125 A2



*KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

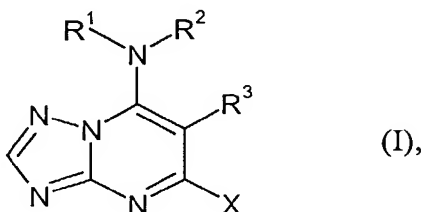
- 1 -

### Triazolopyrimidine

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Triazolopyrimidine, mehrere Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

Es ist bereits bekannt geworden, dass bestimmte Triazolopyrimidine fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. EP-A 0 550 113, WO 94-20 501, EP-A 0 613 900, US-A 5 612 345, EP-A 0 834 513, WO 98-46 607 und WO 98-46 608). Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Es wurden nun neue Triazolopyrimidine der Formel



in welcher

R<sup>1</sup> für Hydroxy, Amino, Alkylcarbonylamino, N-Alkyl-N-alkoxycarbonylamino, Alkoxycarbonyl-amino, für gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkenyloxy, gegebenenfalls substituiertes Alkinyloxy, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyloxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylamino, gegebenenfalls substituiertes Dialkylamino, gegebenenfalls substituiertes Alkenylamino, gegebenenfalls substituiertes Alkinylamino, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylamino, gegebenenfalls substituiertes N-Cycloalkyl-N-alkyl-amino, gegebenenfalls substituiertes Alky-

- 2 -

lidenamino, gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyloxy, oder einen Rest der Formel -S-R<sup>4</sup> steht, worin

5           R<sup>4</sup>     für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkynyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,

          R<sup>2</sup>     für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkynyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,

10

          R<sup>3</sup>     für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

          X     für Halogen steht,

15

sowie Säure-Additionssalze von denjenigen Verbindungen der Formel (I), in denen

          R<sup>1</sup>     für Amino steht,

20     gefunden.

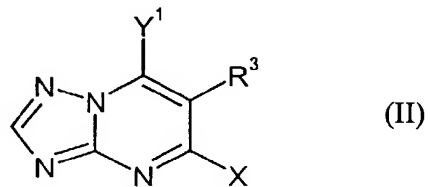
Die erfindungsgemäßen Verbindungen können je nach Substitutionsmuster gegebenenfalls als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie z.B. E- und Z-, threo- und erythro-, sowie optischen Isomeren, gegebenenfalls aber auch von Tautomeren vorliegen. Ist R<sup>3</sup> an beiden Atomen, die der Bindungsstelle benachbart sind, ungleich substituiert, können die betreffenden Verbindungen in einer besonderen Form der Stereoisomerie, als Atropisomere, vorliegen.

25

30     Weiterhin wurde gefunden, dass sich Triazolopyrimidine der Formel (I) herstellen lassen, indem man

- 3 -

a) Dihalogen-triazolopyrimidine der Formel



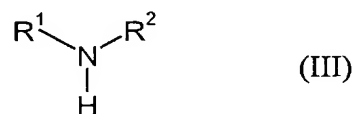
5 in welcher

R³ und X die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Y¹ für Halogen steht,

10

mit Aminen der Formel



15 in welcher

R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

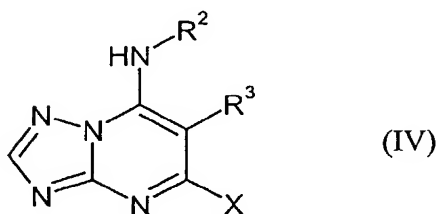
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in

20 Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt,

oder

- 4 -

b) Triazolopyrimidine der Formel



5 in welcher

$R^2$ ,  $R^3$  und X die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Sulfensäurehalogeniden der Formel

10



in welcher

15

$R^4$  die oben angegebenen Bedeutungen hat und

$Y^2$  für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in

20

Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt,

und gegebenenfalls an die so erhaltenen Verbindungen der Formel (I), in denen

25

$R^1$  für Amino steht,

eine Säure addiert.

Schließlich wurde gefunden, dass sich die neuen Triazolopyrimidine der Formel (I) bzw. deren Säureadditions-Salze sehr gut zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen eignen. Sie zeigen vor allem eine starke fungizide Wirksamkeit und lassen sich sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwenden.

Überraschenderweise besitzen die erfindungsgemäßen Triazolopyrimidine der Formel (I) eine wesentlich bessere mikrobizide Wirksamkeit als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten Stoffe gleicher Wirkungsrichtung.

Die erfindungsgemäßen Triazolopyrimidine sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind diejenigen Stoffe der Formel (I), in denen

R<sup>1</sup> für Hydroxy, Amino, Alkylcarbonylamino mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, N-Alkyl-N-alkoxycarbonyl-amino mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkoxygruppe oder für Alkoxycarbonyl-amino mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkoxygruppe steht,

oder

R<sup>1</sup> für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl, Cyano, Phenyl, Phenoxy, Heterocyclyl und/oder Heterocycloxy substituiertes Alkoxy mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen steht,

oder

R<sup>1</sup> für gegebenenfalls durch Halogen, Cyloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocyclyl substituiertes Alkenyloxy mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

- 6 -

für gegebenenfalls durch Halogen, Cyloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocyclyl substituiertes Alkinyloxy mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

5 für gegebenenfalls durch Halogen, Cyloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocyclyl substituiertes Cycloalkyloxy mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,

für gegebenenfalls durch Halogen, Cyloalkyl, Cyano, Hydroxy, Phenyl und/oder Heterocyclyl substituiertes Alkylamino mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen steht,

10

oder

15  $R^1$  für gegebenenfalls durch Halogen, Cyloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocyclyl substituiertes Dialkylamino mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen in jedem der Alkylreste,

für gegebenenfalls durch Halogen, Cyloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocyclyl substituiertes Alkenylamino mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

20 für gegebenenfalls durch Halogen, Cyloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocyclyl substituiertes Alkylamino mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

für gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Cyloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocyclyl substituiertes Cycloalkylamino mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,

25

für gegebenenfalls durch Halogen, Cyloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocyclyl substituiertes N-Cycloalkyl-N-alkyl-amino mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und 1 bis 7 Kohlenstoffatomen in Alkylteil,

30 für gegebenenfalls durch Halogen, Cyloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocyclyl substituiertes Alkylidenamino mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,



- 7 -

für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyloxy mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 oder 2 Heteroatomen im Heterocyclus steht

5 oder

für -SR<sup>4</sup> steht, worin

10 R<sup>4</sup> für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocyclyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocyclyl substituiertes Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

15 für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocyclyl substituiertes Alkinyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder

für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocyclyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen steht,

20

wobei die zuvor genannten Heterocyclyl-Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Phenyl,

25

und wobei die zuvor genannten Phenyl-Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;

30

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;  
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils  
5 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1  
10 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

15 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxy carbonyl, Alkylsulfonyloxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen;

20 Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,

oder einfach substituiert sein können durch zweifach in ortho-Stellung verknüpft Alkylen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder Dioxyalkylen mit 1  
25 oder 2 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,

30  $R^2$  für Wasserstoff,

- 5 für gegebenenfalls durch Halogen, Alkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Oxo, Hydroximino, alkoximino mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, durch Halogen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und/oder Heterocyclyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- für gegebenenfalls durch Halogen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,
- 10 für gegebenenfalls durch Halogen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkynyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder
- für gegebenenfalls durch Halogen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen steht,
- 15  $R^3$  für Phenyl steht, das einfach bis fünffach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch
- 20 Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;
- jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;
- 25 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;
- jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1
- 30 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyl-oxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

5

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Alkylsulfonyloxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen;

10

Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,

15

oder einfach substituiert sein kann durch zweifach in ortho-Stellung verknüpft Alkylen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder Dioxyalkylen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,

20

und

X für Fluor, Chlor oder Brom steht.

Besonders bevorzugt sind Triazolopyrimidine der Formel (I), in denen

25

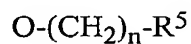
R<sup>1</sup> für Hydroxy, Amino, Alkylcarbonylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe N-Alkyl-N-alkoxycarbonyl-amino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkoxygruppe oder für Alkoxycarbonyl-amino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkoxygruppe steht,

30

- 11 -

oder

5 R<sup>1</sup> für Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Allyloxy, Butenyloxy, Propargyloxy, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Hexahydropyranyloxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy oder für einen Rest der Formel



10 steht, worin

n für 1 oder 2 steht und

15 R<sup>5</sup> für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Pyridyl, gegebenenfalls substituiertes Pyridyloxy, gegebenenfalls substituiertes Thiazolyl, Tetrahydrofuranyl oder Morpholinyl steht,

oder

20 R<sup>1</sup> für Methylamino, Ethylamino, n-Propylamino, Isopropylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, 1-Ethyl-propylamino, 3-Methylbutylamino, 2-Hydroxyethylamino, 2-Hydroxy-2-methyl-propylamino, 2,2,2-Trifluorethylamino, 2,2,3,3,-Tetrafluorpropylamino, 2-Cyano-ethylamino, 1-Cyclopropyl-ethylamino, Cyclopropyl-methylamino, Cyclopentyl-methylamino, Cyclohexyl-methylamino, Dimethylamino, Allylamino, 2-Methyl-prop-1-enylamino, Propargylamino, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, 1-Methyl-cyclohexylamino, Methylidenamino, 1-Methyl-ethylidenamino, 2,2,2-Trifluor-1-methyl-ethyliden-amino, Dichlorcyclopropyl-methylamino oder für -S-R<sup>4</sup> steht,

30

worin

R<sup>4</sup> für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl, Dichlorfluormethyl oder Trifluormethyl steht,

5 wobei die zuvor genannten Thiazolyl- und Pyridyl-Reste im Falle von Thiazolyl einfach oder zweifach und im Falle von Pyridyl einfach bis dreifach, jeweils gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Dichlorfluor-  
10 methylthio, Trifluormethylthio und/oder Phenyl,

und die zuvor genannten Phenyl-Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder  
15 verschieden substituiert sein können durch

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propyl-  
20 thio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyl-  
25 oxy, Ethylsulfonyloxy, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl, Ethoximinoethyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

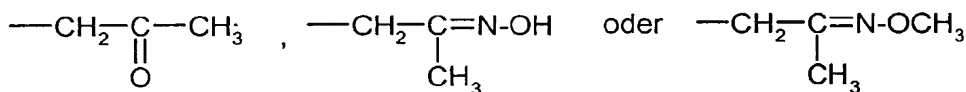
30 oder einfach substituiert sein können durch zweifach in ortho-Stellung verknüpftes Propan-1,3-diyl, Methylendioxy oder Ethylendioxy, wobei diese

Reste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl und/oder Trifluormethyl,

5       $R^2$       für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Allyl, Propargyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 1-(1,1,1-Trifluormethyl)ethyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Dichlorcyclopropylmethyl, Tetrahydrofuryl-methyl, 2-Morpholinoethyl,

10

oder für Methoxymethyl, 2-Methoxy-ethyl, Methylthiomethyl, 2-Methylthioethyl oder einen Rest der Formel



15

steht,

$R^3$       für Phenyl steht, das einfach bis fünffach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch

20

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Formyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Allyl, Propargyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Allyloxy, Propargyloxy, Trifluormethyl, 25 Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Trichlorethinyloxy, Trifluorethinyloxy, Chlorallyloxy, Iodpropargyloxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Hydroximinomethyl,

30

Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl, Ethoximinoethyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

5 oder einfach substituiert sein kann durch zweifach in ortho-Stellung verknüpftes Propan-1,3-diyl, Methylendioxy oder Ethylendioxy, wobei diese Reste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl i-Propyl und/oder Trifluormethyl,

10

und

X für Fluor oder Chlor steht.

15 Ganz besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), in denen

$R^1$ ,  $R^2$  und X die zuvor genannten bevorzugten Bedeutungen haben und

20  $R^3$  für 2,4-disubstituiertes, 2,6-disubstituiertes oder 2,4,6-trisubstituiertes Phenyl steht.

Die zuvor genannten Reste-Definitionen können untereinander in beliebiger Weise kombiniert werden. Außerdem können auch einzelne Bedeutungen entfallen.

25 Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind auch Additionsprodukte aus Säuren und denjenigen Triazolopyrimidinen der Formel (I), in denen

$R^1$  für Amino steht und

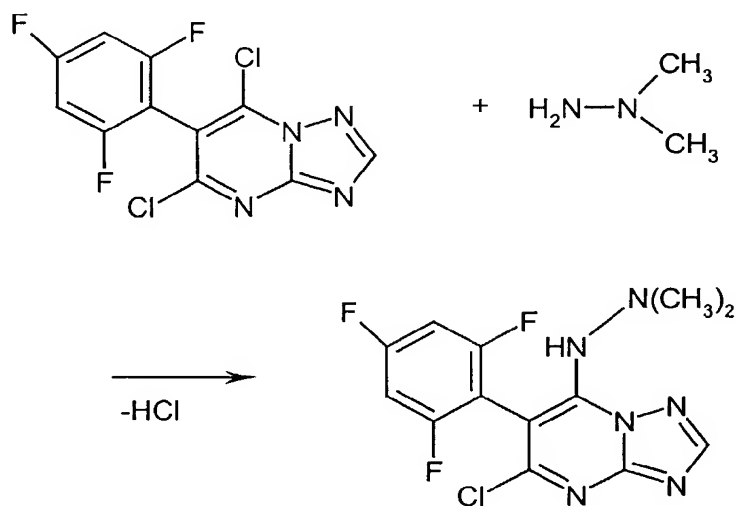
30  $R^2$ ,  $R^3$  und X diejenigen Bedeutungen haben, die für diese Reste als bevorzugt genannt wurden.



- 15 -

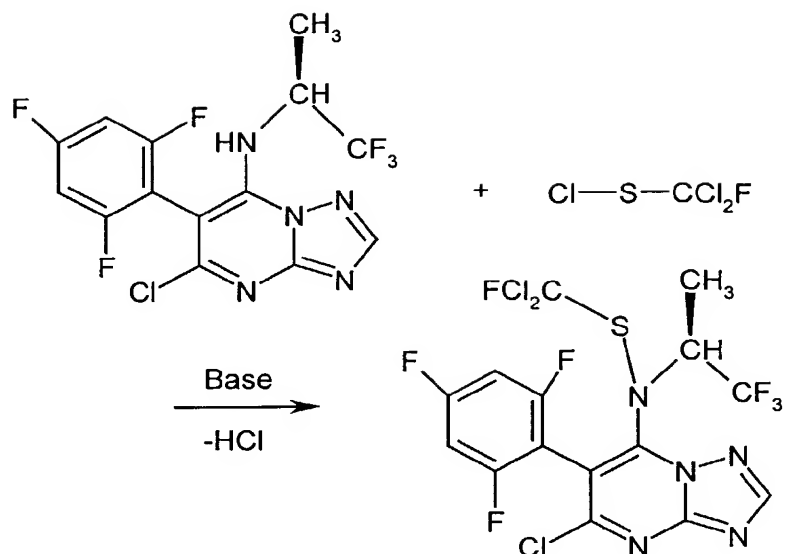
Zu den Säuren, die addiert werden können, gehören vorzugsweise Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, insbesondere die Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure und Milchsäure, sowie Sulfonsäuren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure, 1,5-Naphthalindisulfonsäure, Saccharin und Thiosaccharin.

Verwendet man 5,7-Dichlor-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]-pyrimidin und N,N-Dimethylhydrazin als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Verwendet man 5-Chlor-N-[(1S)-2,2,2-trifluor-1-methyl-ethyl]-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pyrimidin-7-amin und Dichlorfluormethan-sulphenylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

- 16 -



Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Dihalogen-triazolo-pyrimidine sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel haben R<sup>3</sup> und X vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt genannt wurden. Y<sup>1</sup> steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, besonders bevorzugt für Fluor oder Chlor.

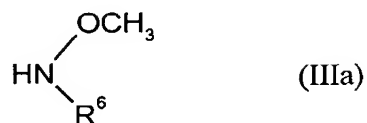
Die Dihalogen-triazolopyrimidine der Formel (II) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. US-A 5 808 066, US-A 5 612 345 und WO 94-20 501).

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Amine sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel haben R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> als bevorzugt angegeben wurden.

Die Amine der Formel (III) sind teilweise bekannt.

- 17 -

Neu sind Amine der Formel

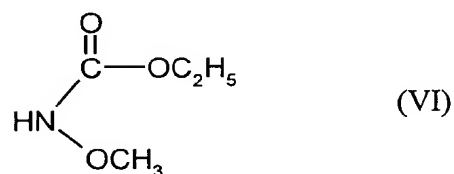


5 in welcher

$\text{R}^6$  für Isobutyl, 2-Methoxyethyl oder für  $\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$  steht.

Die Amine der Formel (IIIa) lassen sich herstellen, indem man

10 c) in einer ersten Stufe N-Methoxy-carbaminsäure-ethylester der Formel



mit Halogenverbindungen der Formel

15  $\text{R}^6\text{---X}^1$  (VII)

in welcher

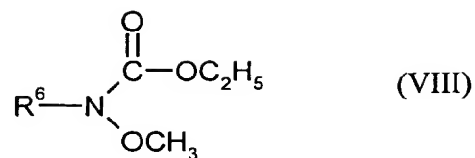
$\text{R}^6$  die oben angegebenen Bedeutungen hat und

20

$\text{X}^1$  für Brom oder Jod steht,

in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und die entstehenden Carbamate der Formel

- 18 -

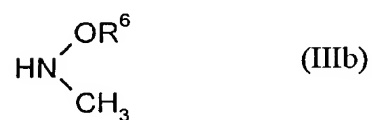


in welcher

5  $\text{R}^6$  die oben angegebenen Bedeutungen hat,

in einer zweiten Stufe mit Kaliumhydroxid in Gegenwart von Ethanol und Wasser umgesetzt.

10 Neu sind auch Amine der Formel



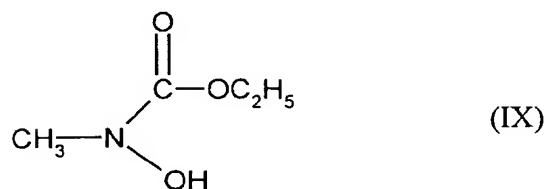
in welcher

15

$\text{R}^6$  die oben angegebenen Bedeutungen hat.

Die Amine der Formel (IIIb) lassen sich herstellen, indem man

20 d) in einer ersten Stufe N-Hydroxy-N-methyl-carbaminsäure-ethylester der Formel



- 19 -

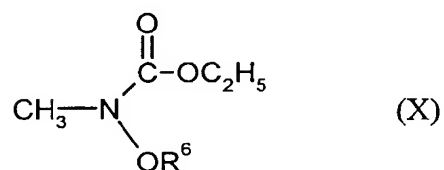
mit Halogenverbindungen der Formel



5 in welcher

$R^6$  und  $X^I$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt  
und die entstehenden Carbamate der Formel



in welcher

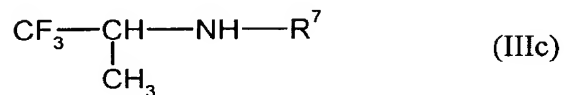
15

$R^6$  die oben angegebenen Bedeutungen hat,

in einer zweiten Stufe mit Kaliumhydroxid in Gegenwart von Ethanol und  
Wasser umgesetzt.

20

Neu sind auch Trifluorisopropylamine der Formel



25

in welcher

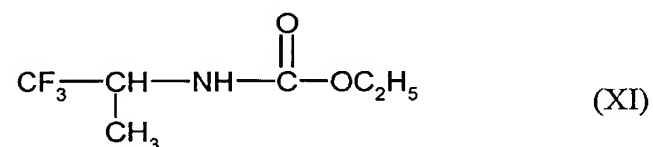
- 20 -

$R^7$  für Methyl, Ethyl oder Propyl steht.

Die Trifluorisopropylamine der Formel (IIIc) lassen sich herstellen, indem man

5

e) in einer ersten Stufe N-Trifluorisopropyl-carbaminsäure-ethylester der Formel



10

mit Halogenverbindungen der Formel



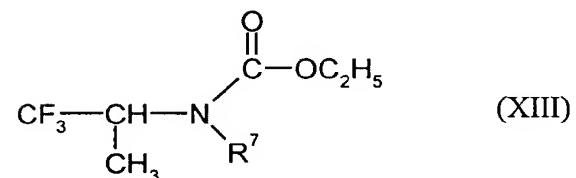
in welcher

15

$R^7$  und  $X^1$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und die entstehenden Carbamate der Formel

20



in welcher

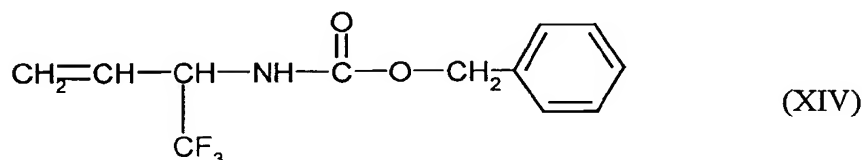
25

$R^7$  die oben angegebenen Bedeutungen hat,

- 21 -

in einer zweiten Schicht mit Kaliumhydroxid in Gegenwart von Ethanol und Wasser umgesetzt.

5 Neu ist schließlich auch das 3-Trifluor-methyl-3-amino-propen der Formel



mit wässriger Salzsäure umgesetzt.

10

Die bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (c)-(f) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formeln (VI), (VII), (IX), (XI), (XII) und (XIV) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen.

15 Bei der Durchführung der ersten Stufe der erfindungsgemäßen Verfahren (c), (d) und (e) kommen jeweils alle für derartige Umsetzungen üblichen anorganischen und organischen Säureakzeptoren in Frage.

Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat und Natriumhydrogencarbonat, und ausserdem Ammonium-Verbindungen, wie Ammoniumhydroxid, Ammoniumacetat und Ammoniumcarbonat. Als organische Basen seien genannt: tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-

20

25

Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der ersten Stufe der erfindungsgemäßen Verfahren (c), (d) und (e) jeweils alle üblichen inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid oder N-Methylpyrrolidon; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, tert. Butanol, n-Butanol.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der ersten Stufe der erfindungsgemäßen Verfahren (c) (d), und (e) jeweils innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 100°C.

Bei der Durchführung der ersten Stufe der erfindungsgemäßen Verfahren (c), (d) und (e) arbeitet man im allgemeinen jeweils unter Atmosphärendruck. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem Druck oder, sofern keine niedrig siedenden Komponenten an der Umsetzung beteiligt sind, unter vermindertem Druck zu arbeiten.

Bei der Durchführung der ersten Stufe der erfindungsgemäßen Verfahren (c), (d) und (e) setzt man

- auf 1 mol an N-Methoxy-carbaminsäure-ethylester der Formel (VI) im Allgemeinen 0,5 bis 1,5 mol, vorzugsweise 1 bis 5 mol an Halogenverbindung der Formel (VII) ein, bzw.
- auf 1 mol an N-Hydroxy-N-methyl-carbaminsäure-ethylester der Formel (IX) im Allgemeinen 0,5 bis 15 mol, vorzugsweise 1 bis 5 mol an Halogenverbindung der Formel (VII) ein, bzw.



- auf 1 mol an N-Trifluorisopropyl-carbaminsäure-ethylester der Formel (XI) im Allgemeinen 0,5 bis 15 mol, vorzugsweise 1 bis 5 mol an Halogenverbindung der Formel (XII) ein.

5 Die Aufarbeitung erfolgt jeweils nach üblichen Methoden, beispielsweise durch Extraktion und anschließende Trocknung oder durch Fällung mit anschließender Filtration und Trocknung. Gegebenenfalls noch vorhandene Verunreinigungen können nach üblichen Methoden entfernt werden.

10 Die bei der Durchführung der ersten Stufe der erfindungsgemäßen Verfahren (c), (d) und (e) als Zwischenprodukte erhaltenen Verbindungen der Formeln (VIII), (X) und (XIII) sind neu.

Auch bei der Durchführung der zweiten Stufe der erfindungsgemäßen Verfahren (c),  
15 (d) und (e) können die Reaktionstemperaturen jeweils innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 80°C.

Auch bei der Durchführung der zweiten Stufe der erfindungsgemäßen Verfahren (c),  
20 (d) und (e) arbeitet man im Allgemeinen jeweils unter Atmosphärendruck. Es ist jedoch wiederum möglich, jeweils auch unter erhöhtem Druck oder, sofern die zu isolierenden Produkte keine sehr niedrigen Siedepunkte aufweisen, unter vermindertem Druck zu arbeiten.

25 Bei der Durchführung der zweiten Stufe der erfindungsgemäßen Verfahren (c), (d) und (e) setzt man auf 1 mol an einer Verbindung der Formel (VIII), (X) der (XIII) jeweils bis zu 10 mol an Kaliumhydroxid ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Dabei werden die Amine zweckmäßigerweise im Allgemeinen durch Hinzufügen von Säure, vorzugsweise wässriger Salzsäure, in Form ihrer Salze  
30 isoliert.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) können die Reaktionstemperaturen ebenfalls in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 10°C und 150°C, vorzugsweise bei Rückflusstemperatur.

5

Im Allgemeinen arbeitet man bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) unter Atmosphärendruck. Es ist aber auch möglich, unter erhöhtem Druck zu arbeiten.

10 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) setzt man auf 1 mol an Carbamat der Formel (XIV) einem Überschuß, vorzugsweise bis zu 10 mol an wässriger Salzsäure ein. Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

15 Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Triazolopyrimidine sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel haben  $R^2$ ,  $R^3$  und X vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt genannt wurden.

20

Bei den Triazolopyrimidinen der Formel (IV) handelt es sich um Stoffe, die sich in Analogie zu dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) herstellen lassen.

25 Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Sulfensäurehalogenide sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel hat  $R^4$  vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt genannt wurden.

30  $Y^2$  steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, besonders bevorzugt für Chlor.

Die Sulfensäurehalogenide der Formel (V) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle üblichen, inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Cyclohexan oder Toluol; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-  
10 butylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan oder 1,2-Diethoxyethan; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan.

15 Als Säureakzeptoren kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle für derartige Umsetzungen üblichen Säurebindemittel in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO),  
20 Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen  
25 zwischen 0°C und 80°C.

Sowohl bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als auch des Verfahrens (b) arbeitet man im allgemeinen unter Atmosphärendruck. Es ist aber auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck, im allgemeinen zwischen  
30 0,1 und 10 bar, zu arbeiten.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man auf 1 mol an Dihalogen-triazolo-pyrimidin der Formel (II) im allgemeinen 0,5 bis 10 mol, vorzugsweise 0,8 bis 2 mol an Amin der Formel (III) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

5

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) alle üblichen, inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid oder N-Methylpyrrolidon; Sulfone, wie Sulfolan.

10

Als Säureakzeptoren kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) alle für derartige Umsetzungen üblichen anorganischen und organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat und Natriumhydrogencarbonat, und außerdem Ammonium-Verbindungen, wie Ammoniumhydroxid, Ammoniumacetat und Ammoniumcarbonat.

15

20

Auch bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) können die Reaktionstemperaturen innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -40°C und +120°C, vorzugsweise zwischen -20°C und +50°C.

25

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man auf 1 mol an Triazolopyrimidin der Formel (IV) im allgemeinen 1 bis 15 mol, vorzugsweise 1 bis 8 mol an Sulfensäurehalogenid der Formel (V) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

30

Zur Herstellung von Säureadditions-Salzen von Triazolopyrimidinen der Formel (I) kommen vorzugsweise diejenigen Säuren in Frage, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Säureadditions-Salze als bevorzugte Säuren genannt wurden.

Die Säureadditions-Salze der Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, z.B. durch Lösen einer Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten inerten Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure, z.B. Chlorwasserstoffsäure, erhalten werden und in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inerten organischen Lösungsmittel gereinigt werden.

Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomyetaceae einsetzen.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;

- Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;
- Erwinia-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;
- 5 Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;
- Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;
- Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder  
10 *Pseudoperonospora cubensis*;
- Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;
- Bremia-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;
- 15 Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;
- Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;
- 20 Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;
- Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;
- Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;
- 25 Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea*  
(Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
- Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus* (Konidienform:  
30 *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);

- 29 -

Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;

Puccinia-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;

5 Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;

10

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;

Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;

15 Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;

Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;

20

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;

25 Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;

Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercospora herpotrichoides*.

30 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine sehr gute stärkende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.

Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inokulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen können Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen



(einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und

5 einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaeren oder nicht schützbaeren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den

10 Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder

15 Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

20

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße

25 Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden

30 Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt

werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

5

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holz-

10

zerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Alternaria, wie *Alternaria tenuis*,

15

Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,

Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,

20

Coniophora, wie *Coniophora puetana*,

Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,

Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,

25

Polyporus, wie *Polyporus versicolor*,

Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,

30

Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*,

- 33 -

Trichoderma, wie *Trichoderma viride*,

*Escherichia*, wie *Escherichia coli*,

5 *Pseudomonas*, wie *Pseudomonas aeruginosa*,

*Staphylococcus*, wie *Staphylococcus aureus*.

10 Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

15 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser  
20 als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine,  
25 z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind  
30 solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in

Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaumergezeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man

dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

5

**Fungizide:**

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

10

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blastocidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

15

Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram, Carpropamid,

20

Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

25

Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafof, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fosetyl-

30

Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox, Fenhexamid,

Guazatin,

5

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione, Iprovalicarb,

Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomyacin, Myclobutanil, Mycloczolin,

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiiin,

Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,

Quinconazol, Quintozen (PCNB), Quinoxifen,

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Spiroxamine,

- 37 -

- Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol,  
 Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl,  
 Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid,  
 5 Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,  
  
 Uniconazol,  
  
 Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,  
 10 Zarilamid, Zineb, Ziram sowie  
  
 Dagger G,  
  
 15 OK-8705,  
  
 OK-8801,  
  
 $\alpha$ -(1,1-Dimethylethyl)- $\beta$ -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,  
 20  $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)- $\beta$ -fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,  
 $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)- $\beta$ -methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,  
 $\alpha$ -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- $\beta$ -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-  
 triazol-1-ethanol,  
 (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,  
 25 (E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,  
 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,  
 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,  
 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,  
 1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,  
 30 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,  
 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,

- 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,  
 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,  
 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-  
 carboxanilid,  
 5 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,  
 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,  
 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,  
 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,  
 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,  
 10 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-β-D-glycopyranosyl)-α-D-glucopyranosyl]-amino]-4-  
 methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,  
 2-Aminobutan,  
 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,  
 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,  
 15 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyantomethyl)-acetamid,  
 2-Phenylphenol(OPP),  
 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,  
 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,  
 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,  
 20 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,  
 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,  
 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,  
 8-Hydroxychinolinsulfat,  
 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,  
 25 bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,  
 cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,  
 cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-  
 hydrochlorid,  
 Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,  
 30 Kaliumhydrogencarbonat,  
 Methantetrathiol-Natriumsalz,



Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,  
 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,  
 Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,  
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,  
 5 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,  
 N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,  
 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,  
 N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,  
 N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,  
 10 N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,  
 N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,  
 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,  
 N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,  
 O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,  
 15 O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,  
 S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,  
 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,  
 4-[3,4-Dimethoxyphenyl]-3-(4-fluorphenyl)-acryloyl]-morpholin

20 **Bakterizide:**

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin,  
 Othilinin, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Teclofta-  
 lam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

25

**Insektizide / Akarizide / Nematizide:**

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb,  
 Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin,  
 30 Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,

Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopftora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flubrocycythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,

Granuloseviren

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,

Kernpolyederviren

Lambda-cyhalothrin, Lufenuron

5

Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazon, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, Monocrotophos,

10

Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

Omethoat, Oxamyl, Oxydemeton M

15

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorathion, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

20

Quinalphos,

Ribavirin

25

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temiviphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatrifen, Thiocyclam, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocyrin, Tralomethrin,

30

Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

5

YI 5302

Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

- 10 (1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanyl-iden)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat  
(3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat  
1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin
- 15 2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol  
2-(Acetyloxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion  
2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid  
2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid  
3-Methylphenyl-propylcarbamat
- 20 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol  
4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon  
4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon
- 25 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon  
Bacillus thuringiensis strain EG-2348  
Benzoessäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid  
Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester
- 30 [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid  
Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd

- Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat  
 N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin  
 N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-  
 1-carboxamid  
 5 N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N''-nitro-guanidin  
 N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid  
 N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid  
 O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat  
 N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid  
 10 3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyloxy)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-  
 propoxy]-benzol.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit  
 Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

15

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch  
 sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimyko-  
 tisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze,  
 Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie Candida albicans,  
 20 Candida glabrata) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie  
 Aspergillus niger und Aspergillus fumigatus, Trichophyton-Spezies wie Trichophy-  
 ton mentagrophytes, Microsporon-Spezies wie Microsporon canis und audouinii. Die  
 Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren myko-  
 tischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

25

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus be-  
 reiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritz-  
 pulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die  
 Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprü-  
 30 hen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich,  
 die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die

Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

5 Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden.

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im  
10 allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

15 Wie bereits oben erwähnt, können mit erfindungsgemäßen Wirkstoffen alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden  
20 transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff „Teile“ bzw. „Teile von Pflanzen“ oder „Pflanzenteile“ wurde oben erläutert.

25 Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften („Traits“), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive („synergistische“) Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften („Traits“) verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften („Traits“) werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende

Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden „Bt Pflanzen“). Als Eigenschaften („Traits“) werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften („Traits“) werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. „PAT“-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften („Traits“) verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für „Bt Pflanzen“ seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucoton® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften („Traits“).

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben an-



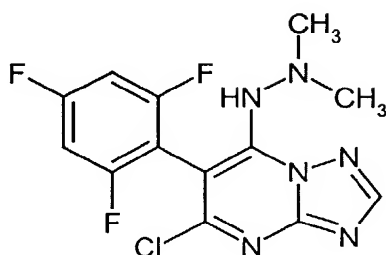
- 47 -

gegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

- 5 Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

## Herstellungsbeispiele

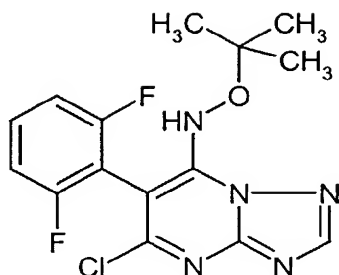
### Beispiel 1



5

#### Verfahren (a)

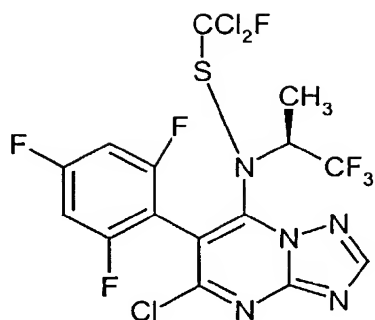
In eine Lösung von 0,638 g (2 mmol) 5,7-Dichlor-6-(2,4,6-trifluorphenyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin und 0,12 g (2 mmol) N,N-Dimethylhydrazin in 10 ml Dichlormethan werden 0,234 g Triethylamin gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann mit 200 ml Wasser und 4 ml 1N Salzsäure versetzt und weiterhin gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit jeweils 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit heißem Diisopropyl-  
15 ether verrührt und abgesaugt. Man erhält 238 mg (31 % der Theorie) 5-Chlor-7-(2,2-dimethylhydrazino)-6-(2,4,6-trifluorphenyl)[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin vom Schmelzpunkt 165-168°C.

Beispiel 2

## 5      Verfahren (a)

80 mg (0,264 mmol) 5,7-Dichlor-6-(2,6-difluorphenyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, 33 mg (0,264 mmol) O-t-Butylhydroxylaminhydrochlorid und 80 µl Triethylamin werden in 3 ml Dichlormethan gelöst, und anschließend einen Tag bei 40°C und einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 20 ml Dichlormethan verdünnt und mit 10 ml 1N Salzsäure versetzt und gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 10 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit Petrol-  
ether verrührt und abgesaugt. Man erhält 60 mg (64 % der Theorie) 7-(tert-Butoxy-  
amino)-5-chlor-6-(2,6-difluorphenyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

HPLC: logP = 2,59

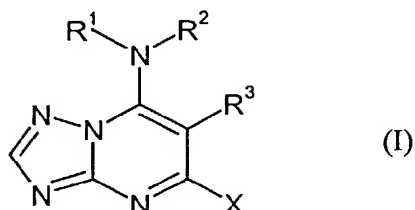
Beispiel 3

## 5 Verfahren (b)

Unter Argon werden zuerst 0,061 g 60%ige Natriumhydridsuspension und dann 0,5 g (1,26 mmol) 5-Chlor-N-[(1S)-2,2,2-trifluor-1-methylethyl]-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-amin in 20 ml Tetrahydrofuran gegeben. Das  
 10 Gemisch wird 30 Minuten bei 0°C gerührt. Zu dieser Mischung tropft man eine Lösung von 0,236 g (1,26 mmol) Dichlorfluormethansulfenylchlorid in 10 ml Tetrahydrofuran und rührt 36 Stunden bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird dann unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit Hexan/Essigester (9:1) an Kieselgel chromatografiert. Man erhält 0,41 g (59 % der Theorie)  
 15 96,5 %iges 5-Chlor-7-{{[dichlor(fluor)methyl]sulfanyl}}[(1S)-2,2,2-trifluor-1-methylethyl]amino}-6-(2,4,6-trifluorphenyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

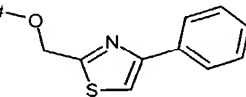
HPLC: logP = 4,74

Nach den zuvor angegebenen Methoden werden auch die in der nachstehenden Tabelle 1 genannten Verbindungen der Formel (I) erhalten.



5

Tabelle 1

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	logP*	Fp. (°C)
4	Dimethylamino	-H	Phenyl	-Cl		194-196
5	i-Propylamino	-H	2-Chlorphenyl	-Cl		
6	i-Propylamino	-H	3-Chlorphenyl	-Cl		
7	n-Butylamino	-H	3-Chlorphenyl	-Cl		
8	i-Butoxy	-H	2,6-Difluorphenyl	-Cl	2,78	
9		-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	3,21	
10	4-Trifluormethylbenzyloxy	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	3,38	
11	4-Trifluormethoxybenzyloxy	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	3,54	
12	Benzyloxy	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	2,92	
13	4-Methylbenzyloxy	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	3,25	
14	Cyclopentyloxy	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	2,94	
15	2-Chlor-5-pyridyloxymethoxy	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	2,43	
16	-O-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	2,63	
17	-NH <sub>2</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	2,27	215-18
18	Methylamino	-CH <sub>3</sub>	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	2,33	210-11
19	-NH-CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	2,47	Öl
20	-NH <sub>2</sub>	n-Propyl	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	2,58	205-08
21	t-Butylamino	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	2,86	235-37 Z
22	-NH <sub>2</sub>	Cyclohexylmethyl	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	3,67	Paste

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	logP*	Fp. (°C)
23	2-Cyanethylamino	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	2,03	190-91
24	Allylamino	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	2,48	Paste
25	1-Cyclopropylethylamino	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	3,02	199-01
26	1-Methylethylidenamino	Cyclohexylmethyl	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	4,5	Öl
27	1-Methyl-1-cyclohexylamino	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	3,68	Paste
28	-O-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	2,6-Difluorophenyl	-Cl	2,43	
29	-NH-CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -CHF <sub>2</sub>	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	2,58	203-05
30	1-Ethyl-1-propylamino	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	3,25	130-36
31	-O-CH <sub>3</sub>	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	2,12	
32	-O-CH <sub>3</sub>	-H	2,6-Difluorophenyl	-Cl	1,92	
33	2-Hydroxyethylamino	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	1,68	215-20
34	O-i-Propyl	-CH <sub>3</sub>	2,6-Difluorophenyl	-Cl	3,01	
35	Cyclohexylamino	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	3,28	Paste
36	i-Propylamino	p	2,6-Dichlor-3-fluor-5-trifluormethylphenyl	-Cl	3,51	Öl
37	i-Propylamino	-H	3-Chlor-4-fluorophenyl	-Cl	2,84	
38	-O-CH <sub>3</sub>	i-Propyl		-Cl	3,11	
39	-N-CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	2,41	165-70
40	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	2,33	
41	-O-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	2,86	
42	Allyloxy	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	2,48	
43	t-Butoxy	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	2,75	
44	-NH-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	2,6-Dichlor-3-fluor-5-trifluormethylphenyl	-Cl	3,89	Paste
45	i-Propylamino	-H	2-Chlor-4-fluorophenyl	-Cl	2,74	
46	3-Chlorbenzyloxy	-H	2,6-Difluorophenyl	-Cl	3,12	
47	4-Chlorbenzyloxy	-H	2,6-Difluorophenyl	-Cl	3,14	
48	-O-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-H	2,6-Difluorophenyl	-Cl	2,67	
49	-O-CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	-H	2,6-Difluorophenyl	-Cl	2,35	
50	Allyloxy	-H	2,6-Difluorophenyl	-Cl	2,28	
51	2-Hexahydropyranyloxy	-H	2,6-Difluorophenyl	-Cl	2,43	
52	(2-Tetrahydrofuranyl)-methylamino	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	2,44	Paste

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	logP*	Fp. (°C)
53	2-Hydroxy-2-methylpropylamino	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	2,09	165-70
54	2-(N-Morpholinyl)ethylamino	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	1,14	22-30Zer
55	Cyclopentylamino	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	2,98	205-07
56	i-Butoxy	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	2,79	
57	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	2,13	
58	4-Trifluormethylbenzyloxy	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	3,31	
59	2-Chlorbenzyloxy	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	3,06	
60	3-Chlorbenzyloxy	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	3,15	
61	4-Chlorbenzyloxy	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	3,16	
62	4-Fluorbenzyloxy	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	2,82	
63	-O-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	2,69	
64	Allyloxy	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	2,27	
65	t-Butoxy	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	2,58	
66	2-Hexahydropyranyloxy	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	2,46	
67	-O-CH <sub>3</sub>	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	1,89	
68	-O-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	2-Fluorophenyl	-Cl	2,33	
69	i-Butoxy	-H	Pentafluorophenyl	-Cl	3,42	
70	O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	Pentafluorophenyl	-Cl	2,73	
71	4-Chlorbenzyloxy	-H	Pentafluorophenyl	-Cl	3,62	
72	4-Fluorbenzyloxy	-H	Pentafluorophenyl	-Cl	3,3	
73	-O-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-H	Pentafluorophenyl	-Cl	3,33	
74	Allyloxy	-H	Pentafluorophenyl	-Cl	2,89	
75	t-Butoxy	-H	Pentafluorophenyl	-Cl	3,24	
76	2-Hexahydropyranyloxy	-H	Pentafluorophenyl	-Cl	3,04	
77	-O-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Pentafluorophenyl	-Cl	3,06	
78	3-Methylbutylamino	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	3,25	158-60
79	i-Butoxy	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	3	
80	3,5-Dichlorbenzyloxy	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	3,73	
81	2-Chlorbenzyloxy	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	3,22	
82	3-Chlorbenzyloxy	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	3,27	
83	4-Fluorbenzyloxy	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	2,99	
84	3-Trifluormethylbenzyloxy	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	3,39	

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	logP*	Fp. (°C)
85	-n-Butoxy	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	3,01	
86	2,6-Dichlorbenzyloxy	-H	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	3,32	
87	Dimethylamino	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	2,26	
88	-NH-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	2-Fluorophenyl	-Cl	2,13	
89	Ethylamino	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	2,06	
90	n-Butylamino	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	2,77	
91	-NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	2,46	
92	-NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	2,31	
93	-N(CH <sub>3</sub> )-COOCH <sub>3</sub>	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	1,8	
94	2-Cyanethylamino	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	1,82	
95	Benzyloxy	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	2,83	
96	3,5-Dichlorbenzyloxy	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	3,69	
97	2,4-Dichlorbenzyloxy	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	3,6	
98	O-i-Propyl	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	2,42	
99	3-Trifluormethylbenzyloxy	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	3,34	
100	-n-Butoxy	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	2,85	
101	2,6-Dichlorbenzyloxy	-H	2-Fluorophenyl	-Cl	3,3	
102	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	2,6-Difluorophenyl	-Cl	2,18	
103	Benzyloxy	-H	2,6-Difluorophenyl	-Cl	2,8	
104	3,5-Dichlorbenzyloxy	-H	2,6-Difluorophenyl	-Cl	3,63	
105	4-Trifluormethylbenzyloxy	-H	2,6-Difluorophenyl	-Cl	3,32	
106	2-Chlorbenzyloxy	-H	2,6-Difluorophenyl	-Cl	3,07	
107	4-Fluorbenzyloxy	-H	2,6-Difluorophenyl	-Cl	2,86	
108	3-Trifluormethylbenzyloxy	-H	2,6-Difluorophenyl	-Cl	3,3	
109	n-Butoxy	-H	2,6-Difluorophenyl	-Cl	2,83	
110	2,6-Dichlorbenzyloxy	-H	2,6-Difluorophenyl	-Cl	3,2	
111	-O-CH(CH <sub>2</sub> )-CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl		
112	Benzyloxy	-H	Pentafluorophenyl	-Cl	3,37	
113	3,5-Dichlorbenzyloxy	-H	Pentafluorophenyl	-Cl	4,07	
114	2,4-Dichlorbenzyloxy	-H	Pentafluorophenyl	-Cl	4,02	
115	4-Trifluormethylbenzyloxy	-H	Pentafluorophenyl	-Cl	3,77	
116	2-Chlorbenzyloxy	-H	Pentafluorophenyl	-Cl	3,58	



Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	logP*	Fp. (°C)
117	3-Chlorbenzyloxy	-H	Pentafluorophenyl	-Cl	3,64	
118	3-Trifluormethylbenzyloxy	-H	Pentafluorophenyl	-Cl	3,72	
119	-n-Butoxy	-H	Pentafluorophenyl	-Cl	3,49	
120	2,6-Dichlorbenzyloxy	-H	Pentafluorophenyl	-Cl	3,65	
121	-O-CH <sub>3</sub>	-H	Pentafluorophenyl	-Cl	2,53	
122	O-i-Propyl	-H	Pentafluorophenyl	-Cl	3,04	
123	-OH	-CH <sub>3</sub>	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	1,99	
124	-OH	-CH <sub>3</sub>	2,6-Difluorophenyl	-Cl	2,19	
125	-NH <sub>2</sub>	Cyclohexyl	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	3,33	Paste
126	-NH <sub>2</sub>	i-Butyl	2,6-Dichlor-3-fluor-5-trifluormethylphenyl	-Cl	2,58	Paste
127	-NH <sub>2</sub>	(2-Tetrahydrofuryl)-methyl	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	2,55	154-55
128	-NH <sub>2</sub>	2-Methoxyethyl	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	2,26	141-43
129	-NH <sub>2</sub>	2-(N-Morpholinyl)ethyl	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	1,1	Paste
130	-NH <sub>2</sub>	Cyclopentyl	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	3,07	189-82
131	-NH <sub>2</sub>	i-Butyl	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	2,91	209-11
132	-NH <sub>2</sub>	n-Butyl	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	2,96	167-68
133	-NH <sub>2</sub>	-i-Propyl	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	2,62	204-05
134	-NH <sub>2</sub>	-i-Propyl	2-Fluor-4-trifluoromethylphenyl	-Cl	3,08	Paste
135	-NH <sub>2</sub>	i-Butyl	2-Fluor-4-trifluoromethylphenyl	-Cl	3,43	165-72
136	-NH <sub>2</sub>	i-Butyl	2,6-Dichlor-4-trifluoromethylphenyl	-Cl	3,85	211-13
137	-NH <sub>2</sub>	i-Butyl	2,5-Bis-(trifluoromethyl)-phenyl	-Cl	3,57	211-14
138	-NH <sub>2</sub>	i-Butyl	2-Chlor-6-Fluorophenyl	-Cl	2,94	158-60
139	-NH <sub>2</sub>	2-Butyl	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	2,93	175-76
140	-NH <sub>2</sub>	i-Butyl	2-Chlor-5-trifluoromethylphenyl	-Cl	3,51	178-81
141	-NH <sub>2</sub>	Cycloheptyl	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	3,66	201-03
142	-NH <sub>2</sub>	Propargyl	2,4,6-Trifluorophenyl	-Cl	2,22	177-80
143	-OH	-CH <sub>3</sub>	2-Tolyl	-Cl		
144	-NH <sub>2</sub>	2-Butyl	2-Chlor-3-trifluoromethylphenyl	-Cl	3,44	Paste

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	logP*	Fp. (°C)
145	sec.-Butylamino	-H	2-Chlor-3-trifluor-methylphenyl	-Cl	3,37	Paste
146	-NH <sub>2</sub>	2-Butyl	2-Chlor-5-trifluor-methylphenyl	-Cl	3,99	Paste
147	sec.-Butylamino	-H	2-Chlor-5-trifluor-methylphenyl	-Cl	3,95	Paste
148	-NH <sub>2</sub>	2-Butyl	2-Chlor-5-trifluor-methylphenyl	-Cl	3,53	Paste
149	sec.-Butylamino	-H	2-Chlor-5-trifluor-methylphenyl	-Cl	3,47	Paste
150	-NH <sub>2</sub>	2-Butyl	2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-yl	-Cl	3,27	
151	sec.-Butylamino	-H	2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-yl	-Cl	3,21	
152	O-CH <sub>3</sub>	i-Butyl	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	3,78	
153	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	i-Butyl	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	2,88	145-8
154	sec.-Butylamino	-H	2,6-Dichlorphenyl	-Cl	3,14	189-91
155	-NH <sub>2</sub>	i-Butyl	2,6-Dichlorphenyl	-Cl	3,17	164-6
156	-NH-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	2,6-Dichlorphenyl	-Cl	3,18	Paste
157	Acetylamino	i-Butyl	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	2,25	184-6
158	1-Methylethylidenamino	i-Butyl	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	3,63	142-4
159	NH <sub>2</sub>	Cyclopropyl-methyl	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	2,66	158-60
160	Cyclopentylamino	-H	2,6-Dichlorphenyl	-Cl	3,21	225-7Zer
161	-NH <sub>2</sub>	Cyclopentyl	2,6-Dichlorphenyl	-Cl	3,37	Paste
162	-NH <sub>2</sub>	Cyclopropyl-methyl	2-Chlor-6-Fluorphenyl	-Cl	2,63	143-5
163	-NH <sub>2</sub>	i-Butyl	2-Chlor-3-trifluor-methylphenyl	-Cl	3,45	Paste
164	-NH <sub>2</sub>	Cyclopropyl-methyl	2,6-Dichlorphenyl	-Cl	2,8	178-9
165	N=C(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	3,07	Paste
166	-NH <sub>2</sub>	(2,2-Dichlorcyclopropyl)methyl	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	3,11	
167	-N=CH-CH <sub>3</sub>	(2,2-Dichlorcyclopropyl)methyl	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	3,72	
168	-NH-CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-Butyl	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	2,99	
169	-NH <sub>2</sub>	Cyclobutylmethyl	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	3,06	
170	-NH <sub>2</sub>	i-Butyl	2,6-Difluorphenyl	-Cl	2,72	137-40
171	-NH <sub>2</sub>	(2,2-Dichlorcyclopropyl)methyl	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	3,11	
172	-NH <sub>2</sub>	i-Butyl	2-Chlor-4-fluorphenyl	-Cl	3,15	

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	logP*	Fp. (°C)
173	-NH <sub>2</sub>	Cyclobutylmethyl	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	3,07	

# steht für die Anknüpfungsstelle

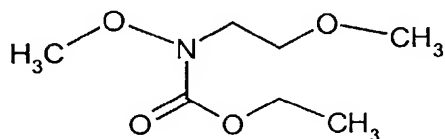
\*) Die Bestimmung der logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.

5 A8 durch HPLC (Gradientenmethode, Acetonitril/0,1 % wässrige Phosphorsäure)

### Beispiel 174

Verfahren (c), erste Stufe:

10



(VIII-1)

15

1 000 mg N-Methoxy-carbaminsäureethylester werden in 10,0 ml Dimethylformamid vorgelegt und portionsweise mit 403 mg Natriumhydrid versetzt, wobei die Temperatur durch Kühlung auf 30°C eingestellt wurde. Die Reaktionsmischung wird für 2 Stunden bei 30°C gerührt und anschließend mit 3 500 mg 2-Bromethyl-methylether versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 18 Stunden bei 20°C bis 25°C gerührt und anschließend in 20 ml Wasser eingerührt. Die erhaltene Reaktionsmischung wird unter vermindertem Druck zur Trockne eingeengt und viermal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck zur Trockne eingeengt.

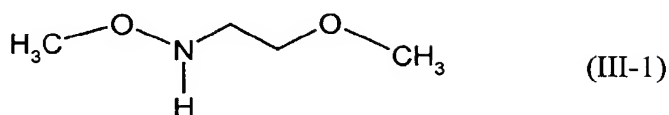
20

Man erhält 1 200 mg (N-Methoxy-N-methoxyethyl)carbaminsäure-ethylester (Reinheit 77,6 %, Ausbeute 62,6 %).

25

- 58 -

Verfahren (c), zweite Stufe:



- 5      200 mg (N-Methoxy-N-methoxyethyl)carbaminsäureethylester werden in 4,0 ml wässrigem Ethanol (59 %ig) vorgelegt, mit 240,6 mg Kaliumhydroxid versetzt und für 18 Stunden bei 40°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird dann in 50 ml Wasser eingerührt, dreimal mit je 20 ml Diethylether und dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 20 ml
- 10      Wasser gewaschen, getrocknet und bei 20°C unter vermindertem Druck auf ein Volumen von 20 ml eingengt.

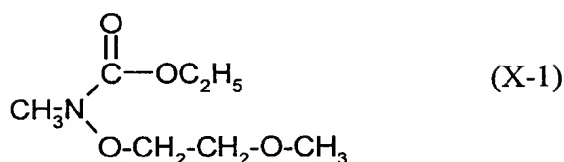
- Die erhaltene Lösung wird unter Eiskühlung mit 2 ml Salzsäure versetzt, 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und bei 20°C unter vermindertem Druck zur Trockne
- 15      eingengt.

Das erhaltene Produkt wird dreimal mit je 15 ml Methanol digeriert und anschließend bei 20°C unter vermindertem Druck zur Trockne eingengt.

- 20      Man erhält 140 mg N-Methoxy-N-methoxyethylamin-hydrochlorid (Ausbeute 87,6 %).

Beispiel 175

Verfahren (d), erste Stufe:



5

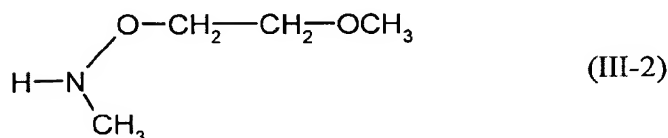
Ein Gemisch aus 1000 mg N-Hydroxy-N-methyl-carbaminsäure-ethylester, 1166 mg 2-Bromethyl-methylether und 10 ml Ethanol wird unter Rühren auf Rückflusstemperatur erhitzt und dann tropfenweise mit einer Lösung von 493 mg Kaliumhydroxid in 5 ml Ethanol versetzt. Man kocht das Reaktionsgemisch 10 Stunden unter Rückfluss und arbeitet dann auf, indem man das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck einengt. Der verbleibende Rückstand wird mit einem Gemisch aus Wasser und Essigsäureethylester versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit gesättigter, wässriger Ammoniumchlorid-Lösung und dann mit Wasser gewaschen. Anschließend wird die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Man erhält auf diese Weise 0,7 g eines Produktes, das gemäß Gaschromatogramm zu 83 % aus (N-Methyl-N-methoxyethoxy)-carbaminsäure-ethylester besteht. Die Ausbeute errechnet sich danach zu 39 % der Theorie.

10

15

20

Verfahren (d), zweite Stufe:



25

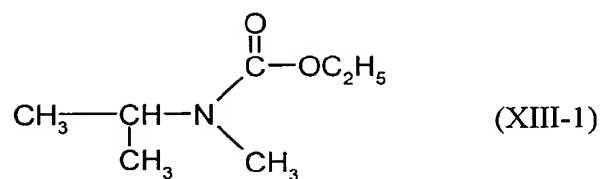
Ein Gemisch aus 200 mg (N-Methyl-N-methoxyethoxy)-carbaminsäure-ethylester, 4 ml Ethanol und 4 ml Wasser wird mit 240,6 mg pulverisiertem Kaliumhydroxid

- 60 -

versetzt und 2 Stunden bei 40°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird danach in 50 ml Wasser eingerührt, dann dreimal mit je 20 ml Diethylether und anschließend dreimal mit je 20 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck auf ein Volumen von 20 ml eingengt. Die erhaltene Lösung wird unter Eiskühlung mit 1 ml etherischer Salzsäure versetzt. Die sich abscheidenden Kristalle werden abfiltriert und getrocknet. Man erhält auf diese Weise 190 mg an N-Methyl-N-methoxyethoxy-amin-hydrochlorid.

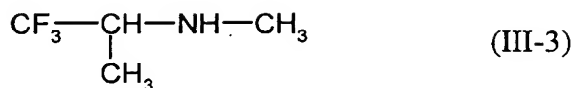
10 Beispiel 176

Verfahren (e), erste Stufe:



Ein Gemisch aus 2000 mg N-(2,2,2-Trifluor-1-methyl-ethyl)-carbaminsäure-ethylester und 20 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit 475 mg Natriumhydrid versetzt. Danach wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 4600 mg Iodmethan in 10 ml Tetrahydrofuran hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei 50°C gerührt und dann mit Wasser versetzt. Man extrahiert dreimal mit je 20 ml Methylenchlorid, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und engt unter vermindertem Druck ein. Man erhält 1000 mg eines Produktes, das gemäß Gaschromatogramm zu 75 % aus N-(2,2,2-Trifluor-1-methyl-ethyl)-N-methyl-carbaminsäure-ethylester besteht. Die Ausbeute errechnet sich danach zu 34,86 %.

Verfahren (e), zweite Stufe:



5

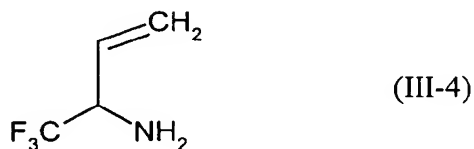
Ein Gemisch aus 1000 mg N-(2,2,2-Trifluor-1-methyl-ethyl)-N-methyl-carbaminsäure-ethylester, 20 ml Ethanol und 20 ml Wasser wird mit 1070 mg pulverisiertem Kaliumhydroxid versetzt und 66 Stunden bei 40°C gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und dreimal mit je 20 ml eines Gemisches extrahiert, das zu gleichen Teilen aus Methylenchlorid und Diethylether besteht. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und dann bei Raumtemperatur unter leicht vermindertem Druck eingeeengt. Die erhaltene Lösung wird unter Eiskühlung mit etherischer Salzsäure versetzt und 60 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen unter vermindertem Druck erhält man 280 mg an N-(2,2,2-Trifluor-1-methyl-ethyl)-N-methylamin-hydrochlorid. Die Ausbeute errechnet sich danach zu 34 % der Theorie.

15

#### Beispiel 177

20

Verfahren (f):



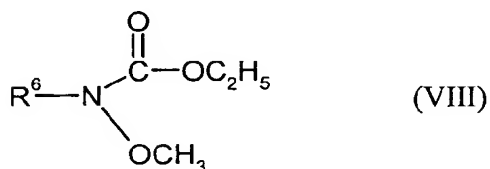
25

600 mg N(1-Trifluormethyl-2-propen)-carbaminsäurebenzylester werden in 8,0 ml 16 %iger Salzsäure für 1,5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 20°C wird zweimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert.

Die verbleibende wässrige Phase wird unter vermindertem Druck zur Trockne eingeeengt und dreimal mit je 10 ml Methanol versetzt. Nach Entfernen des Methanols unter vermindertem Druck werden 310 mg an (1-Trifluormethyl-prop-2-en)-amin-hydrochlorid isoliert. Die Ausbeute errechnet sich danach zu 82,9 % der Theorie.

Nach den zuvor angegebenen Methoden lassen sich auch die in den folgenden Tabellen angegebenen Carbamate herstellen.

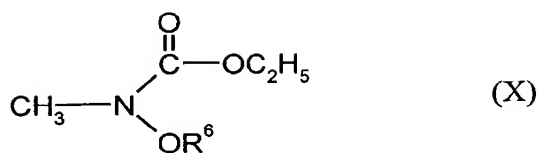
10 Tabelle 2



Beispiel-Nr.	Verb.-Nr.	R <sup>6</sup>	logP
178	VIII-2	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	2,38
179	VIII-3	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_2 - \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	2,06



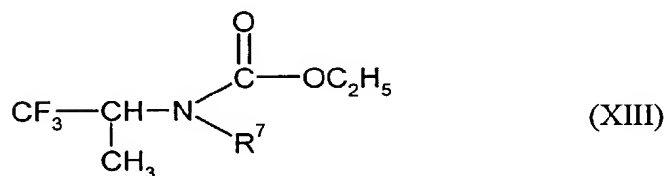
Tabelle 3



Beispiel-Nr.	Verb.-Nr.	R <sup>6</sup>	Physikalische Konst.
180	X-2	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2- \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	

5

Tabelle 4

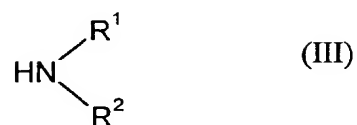


Beispiel-Nr.	Verb.-Nr.	R <sup>7</sup>	Physikalische Konst.
181	XIII-2	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, CD <sub>3</sub> CN): δ (ppm) = 1,13 (t, <u>CH</u> <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> N), 1,21 (t, <u>CH</u> <sub>3</sub> CHCF <sub>3</sub> ), 1,23 (t, <u>CH</u> <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O), 3,20 (m, <u>CH</u> <sub>2</sub> N, <u>CH</u> CF <sub>3</sub> ), 4,1 (q, CH <sub>3</sub> <u>CH</u> <sub>2</sub> O).

10

Nach den zuvor angegebenen Methoden lassen sich auch die in der folgenden Tabelle aufgeführten Amine herstellen.

Tabelle 5



Beispiel-Nr.	Verb.-Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physikal. Konst.
182	III-5	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	-OCH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, CD <sub>3</sub> CN): δ (ppm) = 1,03 (d, <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH), 3,06 (d, <u>CH</u> <sub>2</sub> ), 3,28 (b, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <u>CH</u> ), 4,01 (s, OCH <sub>3</sub> )
183	III-6	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-$	-OCH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm) = 1,76 (s, <u>CH</u> <sub>3</sub> (CCH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> ), 3,29 (b, NH, CH <sub>3</sub> (CCH <sub>2</sub> ) <u>CH</u> <sub>2</sub> , OCH <sub>3</sub> ), 7,89, 5,02 (2 s, CH <sub>3</sub> (CCH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> ).
184	III-7	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-$		
185	III-8	$\text{CF}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm) = 1,06 (m, <u>CH</u> <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> N, <u>CH</u> <sub>3</sub> CHCF <sub>3</sub> ), 3,20 (m, <u>CH</u> <sub>2</sub> N), 4,1 (m, <u>CH</u> CF <sub>3</sub> ).

5

Die in den Beispielen 182-185 aufgeführten Amine wurden jeweils in Form ihrer Hydrochloride isoliert und charakterisiert.

## Beispiele

### Beispiel A

- 5      *Fusarium nivale* (var. *majus*)-Test (Weizen) / protektiv

Lösungsmittel:      25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid

Emulgator:      0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolglykolether

- 10      Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 15      Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidiensuspension von *Fusarium nivale* (var. *majus*) besprüht.

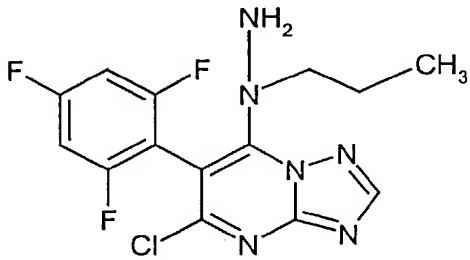
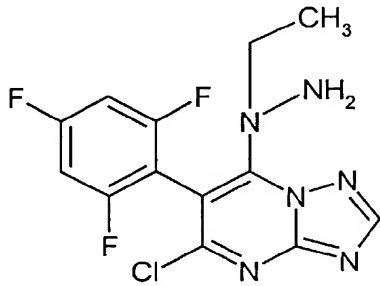
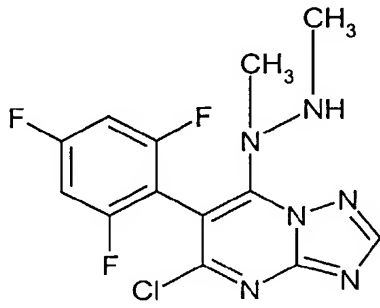
- 20      Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus unter lichtdurchlässigen Inkubationshauben bei einer Temperatur von ca. 15°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 100 % aufgestellt.

- 25      4 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Wirkstoffe, Aufwandmengen an Wirkstoffen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle A

Fusarium nivale (var. majus)-Test (Weizen) / protektiv

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
(Erfindungsgemäß)  (20)	500	80
 (17)	500	80
 (18)	500	93

Beispiel B

Venturia - Test (Apfel) / protektiv

- 5      Lösungsmittel:      24,5 Gewichtsteile Aceton  
                                 24,5 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid

Emulgator:              1,0 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

- 10      Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 15      Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers *Venturia inaequalis* inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubations-Kabine.

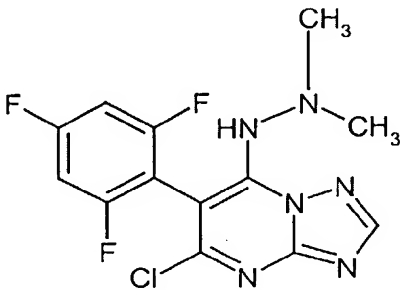
- 20      Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90 % aufgestellt.

- 25      10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Wirkstoffe, Aufwandmengen an Wirkstoffen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle B

Venturia - Test (Apfel) / protektiv

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
(Erfindungsgemäß)  (1)	100	94

Beispiel C

## Alternaria-Test (Tomate) / protektiv

- 5      Lösungsmittel:      49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid  
Emulgator:              1 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

10      Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

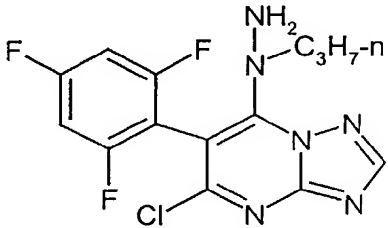
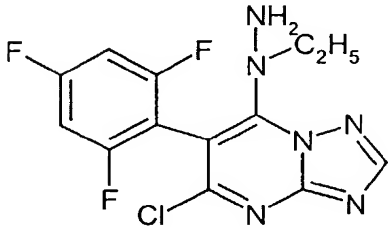
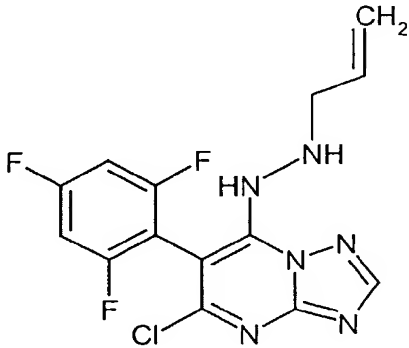
15      Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Tomatenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Alternaria solani* inokuliert und stehen dann 24 h bei 100 % rel. Feuchte und 20°C. Anschließend stehen die Pflanzen bei 96 % rel. Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 20°C.

20      7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Wirkstoffe, Aufwandmengen an Wirkstoffen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

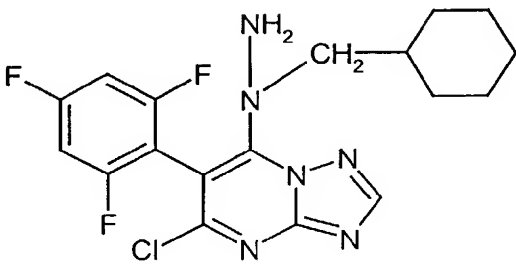
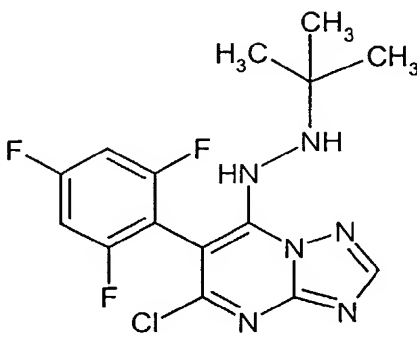
Tabelle C

Alternaria-Test (Tomate) / protektiv

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
(Erfindungsgemäß)  (20)	750	94
 (17)	750	89
 (24)	750	94

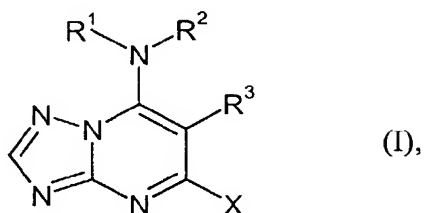


- 71 -

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
<p>Erfindungsgemäß</p>  <p>(22)</p>	750	94
 <p>(21)</p>	750	94

**Patentansprüche**

## 1. Triazolopyrimidine der Formel



5

in welcher

10  $R^1$  für Hydroxy, Amino, Alkylcarbonylamino, N-Alkyl-N-alkoxycarbonyl-amino, Alkoxycarbonyl-amino, für gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkenyloxy, gegebenenfalls substituiertes Alkinyloxy, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyloxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylamino, gegebenenfalls substituiertes Dialkylamino, gegebenenfalls substituiertes Alkenylamino, gegebenenfalls substituiertes Alkinylamino, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylamino, gegebenenfalls substituiertes N-Cycloalkyl-N-alkyl-amino, gegebenenfalls substituiertes Alkylidenamino, gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyloxy oder einen Rest der Formel  $-S-R^4$  steht, worin

20

$R^4$  für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkynyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,

25

$R^2$  für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkynyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,

- 73 -

$R^3$  für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

X für Halogen steht,

5 sowie Säure-Additionssalze von denjenigen Verbindungen der Formel (I),

in denen

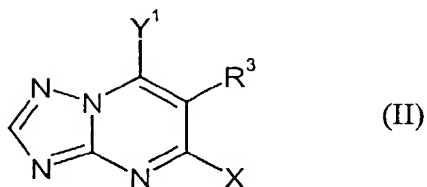
$R^1$  für Amino steht.

10

2. Verfahren zur Herstellung von Triazolopyrimidinen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) Dihalogen-triazolopyrimidine der Formel

15



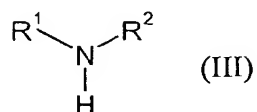
in welcher

20  $R^3$  und X die oben angegebenen Bedeutungen haben und

$Y^1$  für Halogen steht,

mit Aminen der Formel

25



- 74 -

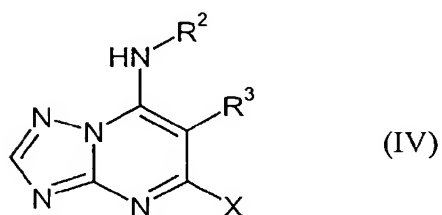
in welcher

$R^1$  und  $R^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt,

oder

10 b) Triazolopyrimidine der Formel



in welcher

15

$R^2$ ,  $R^3$  und X die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Sulfensäurehalogeniden der Formel

20  $Y^2-S-R^4$  (V),

in welcher

$R^4$  die oben angegebenen Bedeutungen hat und

25

$Y^2$  für Halogen steht,

- 75 -

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt,

und gegebenenfalls an diejenigen Verbindungen der Formel (I),

5

in denen

R<sup>1</sup> für Amino steht,

10

eine Säure addiert.

3. Mittel zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Triazolopyrimidin der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. an einem Säureadditions-Salz davon neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.

15

4. Verwendung von Triazolopyrimidinen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. von deren Säureadditions-Salzen zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

20

5. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Triazolopyrimidine der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. deren Säureadditions-Salze auf die unerwünschten Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.

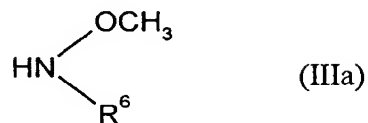
25

6. Verfahren zur Herstellung von Mitteln zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Triazolopyrimidine der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. deren Säureadditions-Salze mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

30

- 76 -

## 7. Amine der Formel



in welcher

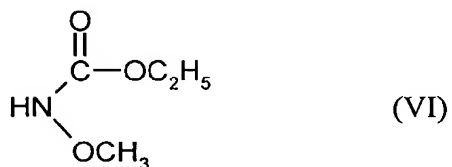
5

$\text{R}^6$  für Isobutyl, 2-Methoxyethyl oder für  $\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$  steht.

## 8. Verfahren zur Herstellung von Aminen der Formel (IIIa) gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man

10

c) in einer ersten Stufe N-Methoxycarbaminsäure-ethylester der Formel



15

mit Halogenverbindungen der Formel



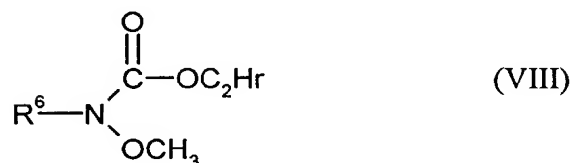
in welcher

20

 $\text{R}^6$  die oben angegebenen Bedeutungen hat und $\text{X}^1$  für Brom oder Iod steht,

- 77 -

in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und die entstehenden Carbamate der Formel

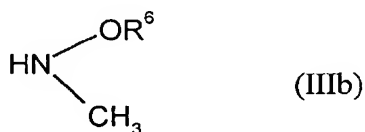


5 in welcher

$\text{R}^6$  die oben angegebenen Bedeutungen hat,

10 in einer zweiten Stufe mit Kaliumhydroxid in Gegenwart von Ethanol und Wasser umgesetzt.

9. Amine der Formel



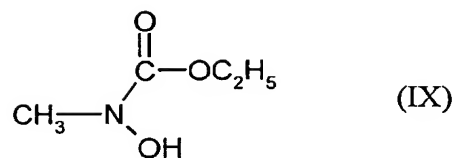
15 in welcher

$\text{R}^6$  für Isobutyl, 2-Methoxyethyl oder für  $\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$  steht.

10. Verfahren zur Herstellung von Aminen der Formel (IIIb) gemäß Anspruch 9,  
20 dadurch gekennzeichnet, dass man

d) in einer ersten Stufe N-Hydroxy-N-methyl-carbaminsäure-ethylester der Formel

- 78 -



mit Halogenverbindungen der Formel

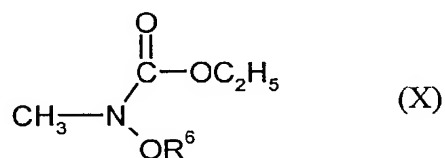


in welcher

$\text{R}^6$  und  $\text{X}^1$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und die entstehenden Carbamate der Formel



15

in welcher

$\text{R}^6$  die oben angegebenen Bedeutungen hat,

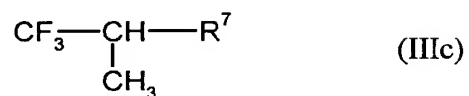
20

in einer zweiten Stufe mit Kaliumhydroxid in Gegenwart von Ethanol und Wasser umgesetzt.



- 79 -

## 11. Trifluorisopropylamine der Formel

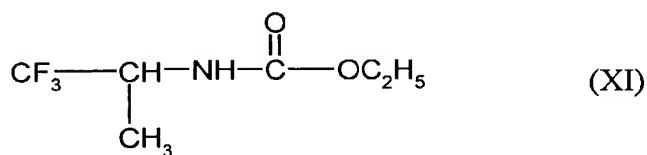


5 in welcher

R<sup>7</sup> für Methyl, Ethyl oder Propyl steht.

12. Verfahren zur Herstellung von Trifluorisopropylaminen der Formel (IIIc)  
10 gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man

e) in einer ersten Stufe N-Trifluor-isopropyl-carbaminsäure-ethylester  
der Formel



15

mit Halogenverbindungen der Formel



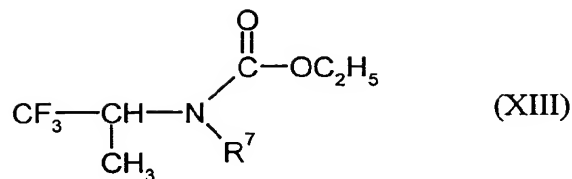
20

in welcher

R<sup>7</sup> und X<sup>1</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

25 in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels  
umsetzt und die entstehenden Carbamate der Formel

- 80 -



in welcher

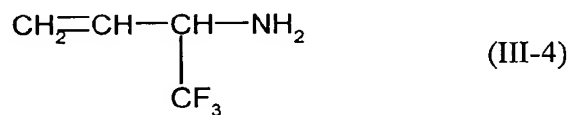
$\text{R}^7$  die oben angegebenen Bedeutungen hat,

5

in einer zweiten Stufe mit Kaliumhydroxid in Gegenwart von Ethanol und Wasser umgesetzt.

13. 3-Trifluormethyl-3-amino-propen der Formel

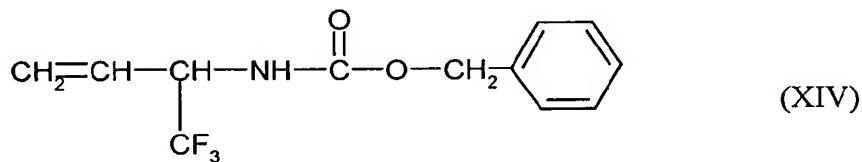
10



14. Verfahren zur Herstellung von 3-Trifluormethyl-3-amino-propen der Formel (III-4) gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man

15

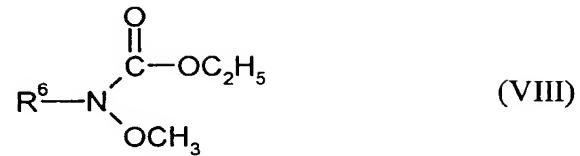
f) das Carbamat der Formel



mit wässriger Salzsäure umgesetzt.

20

## 15. Carbamate der Formel

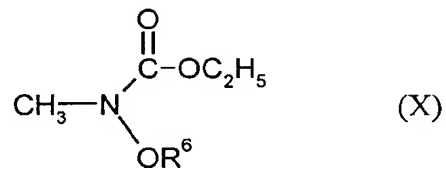


in welcher

5

$\text{R}^6$  für Isobutyl, 2-Methoxyethyl oder für  $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$  steht.

## 16. Carbamate der Formel

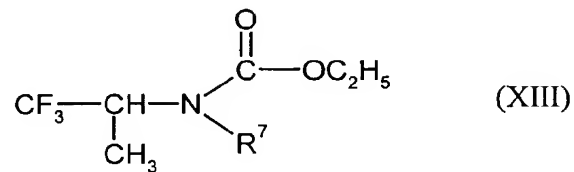


10

in welcher

$\text{R}^6$  für Isobutyl, 2-Methoxyethyl oder für  $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$  steht.

## 15 17. Carbamate der Formel



in welcher

20

$\text{R}^7$  für Methyl, Ethyl oder Propyl steht.